

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160052

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C09C 3/10

C08K 7/16

C09D 5/03

C09D 5/24

(21)Application number : 10-340798

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1998

(72)Inventor : HAMANAKA TAKAYUKI
FUJIWARA AKIRA

(54) COMPOSITE PARTICLE AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a particle having a core/shell structure useful for powder coating for forming a conductive layer, by salting out or pH adjustment of a dispersion wherein resin particulates and flat metal core particles are dispersed thereby forming a composite particle comprising the flat metal core particles having the resin particulates adhered to the surface thereof, and washing and drying the obtained particle.

SOLUTION: In the preparation of a dispersion, a resin particulate is employed in a preferable amount of 3-30 pts.wt., based on 100 pts.wt. of a flat metal core particle. The resin particulate has preferably a softening point of 70-200° C and a volume average particle size of not more than 1.0 µm. A material for the resin particulate is not particularly limited. As materials for the flat metal core particle, there can be exemplified metals such as Al, Cu, Sn, Ti, Mo, Fe and the like and alloys thereof, and the average particle size is preferably 1-30 µm. The dispersion is prepared, for example, by dispersing the flat metal core particles in a dispersion of the resin particulate obtained by an emulsion polymerization reaction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-08106

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 08.05.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-160052

(P2000-160052A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 9 C	3/10	C 0 9 C 3/10	4 J 0 0 2
C 0 8 K	7/16	C 0 8 K 7/16	4 J 0 3 7
C 0 9 D	5/03 5/24	C 0 9 D 5/03 5/24	4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-340798	(71) 出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋 1 丁目 5 番15号
(22) 出願日	平成10年11月30日 (1998. 11. 30)	(72) 発明者	浜中 孝之 静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社 巴川製紙所化成成品事業部内
		(72) 発明者	藤原 晃 静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社 巴川製紙所化成成品事業部内
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外 9 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粉体塗装用に適し、塗装物に十分な導電性を与えうる複合粒子を製造すること。

【解決手段】 分散液中にて扁平金属コア粒子に樹脂製微粒子を、塩析または pH 調製により付着させることにより、コア/シェル構造の複合粒子を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂製微粒子と扁平金属コア粒子とが分散した分散液を調製する第一工程と、
第一工程で得られる分散液を、塩析または pH 調整することにより、前記樹脂製微粒子が前記扁平金属コア粒子の表面に付着した複合粒子を得る第二工程と、
前記複合粒子を洗浄した後、乾燥させる第三工程とからなることを特徴とする複合粒子の製造方法。

【請求項 2】 前記第一工程で分散させる扁平金属コア粒子 100 重量部に対する、前記第一工程で分散させる樹脂製微粒子が、3 重量部以上、30 重量部以下であることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 前記樹脂製微粒子の軟化点が 70℃以上、200℃以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 前記第一工程における樹脂製微粒子の体積平均粒子径が 1.0 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 何れか一項に記載の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 何れか一項に記載の方法により製造される複合粒子。

【請求項 6】 扁平金属コア粒子の表面に樹脂製微粒子が付着したことを特徴とする複合粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉体塗装、印刷、接着等に応用することができるコア/シェル構造の扁平な形状を有する複合金属粒子で、主に導電層を形成する目的に使用されるものである。

【0002】

【従来の技術】従来、導電性皮膜の形成には、一般に金属粒子と樹脂と有機溶剤とからなる溶剤塗料、又は導電性皮膜形成用のシート若しくはフィルム等が用いられている。溶剤塗料を用いる場合にはシートやフィルムを用いる場合とは異なり、複雑な形状の被塗装物に塗装しやすいという利点がある。しかしながら溶剤塗料は、塗装時に有機溶剤が揮発することがその性質上避けられないので、人体または環境に対して望ましくない。従って、溶剤塗料を使用する場合には十分な換気を行うなどの対処が必要となる。このような溶剤塗料の本質的な手間などを軽減するため、金属粒子を含有する粉体塗料による塗装が提案されている。粉体塗料を用いると、有機溶媒を使用せずに塗装を行うことが可能であるので、本質的に上記のような手間が生じないという利点があるためである。

【0003】導電性皮膜を塗装により形成する場合においては、上記の塗装方法のいずれにおいても、導電層の使用目的に応じてその性質を調節する必要がある。例えば帯電防止あるいは電磁波遮蔽を目的として導電性皮膜を形成するには、導電性皮膜の表面抵抗を $10^4 \sim 5 \Omega / \square$ 程度よりも小さくする必要がある。そのために

は、塗料中に金属粒子を高い割合で添加する必要がある。また、かかる皮膜の導電性をより高めるには、塗装後に、皮膜中の金属粒子同士がより多くの接点を有していることが必要であり、それには比表面積の大きな扁平金属粒子を塗料に用いることが好適であると考えられる。以上のことは、塗料の違いによらず、即ち溶剤塗料であっても、シートやフィルム、又は粉体塗料であっても、ともに要求されるものである。

【0004】このような目的を達成するため、従来の有機溶媒を使用する溶剤塗料の場合には、塗料中の金属粒子を扁平な形状を有するものに変更するだけでも十分であるが、一方、溶剤塗料特有の問題を解決するために提案されている上記の粉体塗料の場合には、上記のような目的の達成が困難である。従来の粉体塗料の製造方法自体が、扁平金属粒子を使用することに適していないからである。

【0005】従来の粉体塗料製造方法では、金属粒子、樹脂等の原材料を、まず材料供給フィーダにより熔融混練機に供給し、すべての原材料の熔融混練を行う。次いで、生成した熔融混練物を粉碎機により粉碎し、粉体塗料用の粉体を製造する。このような従来の方法において、金属粒子として扁平金属粒子を使用すると、次のような問題が生じる。

1：原材料、特に扁平金属粒子の比表面積が大きく、流動性が低いために、材料供給フィーダー内で、材料のブリッジが生じてしまう。

2：同様の理由で混練機への原材料の食い込み不良が生じてしまう。

3：1 及び 2 の理由に起因して、熔融混練時に混練機に過負荷がかかり、混練機が停止してしまう。

【0006】従って、扁平金属粒子を原材料として使用すると、全原材料の 60～70 重量%程度の添加量までであれば、生産自体は可能であるものの、生産性は非常に低いものとなってしまう。また、このような従来の方法において扁平金属粒子を樹脂中に高い割合で添加し、熔融混練して得られる混練物は、扁平金属粒子の表面が樹脂成分で不均一に濡れた状態となってしまう。あるいは、混練時のニーダーの負荷により混練物中の扁平金属粒子に腕曲、折れ、ちぎれ等が発生してしまう。そのため、扁平金属粒子と樹脂とからなる原材料を用いて、従来の方法で粉体を生産した場合には、扁平金属粒子を含まない樹脂単独粒子、扁平金属単独粒子、及び扁平金属粒子と樹脂粒子とからなる粒子の、3 種の粒子が混在したものが生じてしまう。

【0007】よって、このような粉体を利用して皮膜形成を行っても、得られた導電層の表面には樹脂分で結着されていない金属粒子が多数存在するために、それらが導電層から容易に脱離してしまう。更に金属粒子同士の十分な接触が得られない。そのため、導電層としての機能を十分に果たせないことになってしまう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のごとく、従来の溶融混練による粉体製造方法では、扁平金属粒子を使用することに不向きであるために、扁平金属粒子を有する粉体、かかる粉体を使用した塗料、及びかかる塗料を用いた塗装は、実施されていない。従って、導電層等の皮膜形成は、従来の溶剤塗料等により行われているのが現状である。

【0009】本願発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、導電層形成用の粉体塗料に好適に用いられるコア/シェル構造の複合粒子、及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決し目的を達成するため、本願発明は以下のごとく構成されている。即ち、本発明の複合粒子の製造方法は樹脂製微粒子と扁平金属コア粒子とが分散した分散液を調製する第一工程と、第一工程で得られる分散液を、塩析またはpH調整することにより、前記樹脂製微粒子が前記扁平金属コア粒子の表面に付着した複合粒子を得る第二工程と、前記複合粒子を洗浄した後、乾燥させる第三工程とからなることを特徴としている。

【0011】尚、この製造方法においては、前記第一工程で分散させる扁平金属コア粒子100重量部に対する、前記第一工程で分散させる樹脂製微粒子が、3重量部以上、30重量部以下であることが好ましい。更に前記樹脂製微粒子の軟化点が、70℃以上、200℃以下であることが好ましく、また前記第一工程における樹脂製微粒子の体積平均粒子径は、1.0μm以下であることが好ましい。

【0012】本発明の複合粒子は、上記の何れかの方法により製造されることを特徴としている。更に本発明の複合粒子は、扁平金属コア粒子の表面に樹脂製粒子が付着したことを特徴としている。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の複合粒子製造方法、及び複合粒子について詳しく説明する。本発明の複合粒子製造方法は、樹脂製微粒子と扁平金属コア粒子とが分散した分散液を調製する第一工程と、第一工程で得られる分散液を、塩析またはpH調整することにより、前記樹脂製微粒子が前記扁平金属コア粒子の表面に付着した複合粒子を得る第二工程と、前記複合粒子を洗浄した後、乾燥させる第三工程とからなることを特徴としている。

【0014】第一工程における樹脂製微粒子は、本発明の複合粒子においてシェルになるものであり、特に限定されるものではないが、種々の樹脂、例えばスチレン、アクリル、キシレン、フェノール、ポリエステル、ウレタン、エポキシ等の公知の樹脂及びその誘導体が含まれる。また、これらの樹脂の軟化点は、70℃以上、20

0℃以下であるものが好ましく、更に、分散液中で均一に分散し、扁平金属コア粒子に均一に付着しやすいよう、体積平均粒子径が1.0μm以下のものであることが好ましい。上記の好ましい条件を満たす場合には、本発明の複合粒子はその保存中にブロッキングを生じず、単独で安定であり、当該複合粒子を使用して導電層を形成した際に、導電層に十分な導電性を与えることができる。

【0015】一方、軟化点が70℃未満である樹脂製微粒子を本発明の複合粒子のシェルに用いた場合には、貯蔵時に複合粒子がブロッキングを発生しやすくなるために好ましくない。また、軟化点が200℃より高い樹脂を複合粒子のシェルに用いた場合には、複合粒子を用いて導電層を形成する加熱処理の際に、処理温度を200℃よりも高く設定しなければならなくなり、エネルギーコストが高くなると同時に、含酸素雰囲気中で熱処理を行う場合には、複合粒子のコアの扁平金属粒子が酸化されて、導電性能が低下するので好ましくない。従って、樹脂の軟化点としては70℃以上160℃以下がより好ましく、70℃以上、120℃以下が最も好ましい。

【0016】尚、本発明での軟化点とはフロー軟化点を意味し、島津製作所社製のフローテスタ（商品名：CFT-500）により、1.000cm²のブランジャー、直径0.99mmで長さ1.00mmのダイを用い、20kgFの加重、6.0℃/minの昇温速度において、ブランジャーが1/2降下した時の温度をいう。更に、樹脂製微粒子については体積平均粒子径が1.0μm以下であることが好ましく、この条件を満たす樹脂製微粒子で本発明の複合粒子を製造して皮膜形成に使用すると、金属コア粒子の脱離を防止することができ、また皮膜の導電性も良好に保持することができる。

【0017】一方、体積平均粒子径が1.0μmよりも大きな樹脂製微粒子では、樹脂製微粒子の比表面積が低下するため少量の樹脂製微粒子では複合粒子のコアの表面を均一に被覆することができなくなり、かかる複合粒子を塗装したときの塗装面から当該複合粒子が脱離し易くなるので好ましくない。つまり、樹脂製微粒子の体積平均粒子径が小さければ小さいほど、少量の添加で塗装面からの粒子の脱離を防止することが可能となるので好適である。従って、樹脂製微粒子の体積平均粒子径としてより好ましくは0.8μm以下であり、最も好ましくは0.5μm以下である。尚、本発明における体積平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定機（日機装社製：マイクロトラック）により測定したものをを用いる。

【0018】次に、本発明の複合粒子製造方法の第一工程における、樹脂製微粒子を分散させる工程の具体的方法の一例として、ラジカル反応による単量体の乳化重合を説明する。この乳化重合に用いる単量体の具体例としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチ

レン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、及びp-n-デシルスチレン等のスチレン並びにその誘導体、エチレン、プロピレン、ブチレン及びイソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、及びフッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、及びベンゾエ酸ビニル等の有機酸ビニルエステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、及びメタクリル酸ジエチルアミノエチル、グリシジルメタクリル酸等のメタクリル酸並びにその誘導体、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、及びアクリル酸フェニル等のアクリル酸並びにその誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、及びビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、及びビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、及びN-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタレン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、及びアクリルアミド等の重合性単量体が含まれる。これらの単量体は、目的に応じて単量体単独または混合物として使用することができる。また、必要に応じて、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸等の酸類を共重合してもよい。

【0019】また、上記単量体には必要に応じて、二塩基酸、無水二塩基酸等の硬化剤、クロム錯塩、アジン化合物、4級アンモニウム塩、亜鉛塩、トリフェニルメタン系化合物等の帯電制御剤、シラン系、チタネート系、アルミニウム系等のカップリング剤等の各種添加剤を加えてもよい。上記単量体を使用して重合反応を行う際の重合開始剤としては、水溶性重合開始剤が好ましい。このような重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルフェニルプロピオンアミジン]ジヒドロクロライド等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤等が含まれる。これらは単独で用いられる他、2種以上の

重合開始剤を併用してもよい。また、上記重合開始剤の他に2,2'-アゾビスイソブチルバレロニトリル等の油溶性重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド等の過氧化物系油溶性重合開始剤を併用しても良い。

【0020】上記重合反応には界面活性剤を含ませて行っても良いが、その例としては、脂肪酸石鹸、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の陰イオン界面活性剤、脂肪属アミン塩、脂肪属4級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤、カルボキシメタイン、アミノカルボン酸塩等の両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等が含まれる。

【0021】上記の単量体、重合開始剤、並びに適宜添加剤及び界面活性剤を加えたものを混合して乳化重合反応を行う。この乳化重合反応の条件は、使用する単量体や重合開始剤の種類等に応じて、当業者が適宜決定するものであり、当該技術分野で知られる方法に準じて行えばよい。この乳化重合反応により、樹脂製微粒子が分散された分散液を作成することができる。しかしながら本発明の第一工程の分散液の作成方法は、上記の乳化重合法に限定されるものではなく、例えば、樹脂を溶剤に溶解させた分散相(油相)を、界面活性剤や重合安定剤等が添加された水溶液(水相)中に投入し、高速攪拌することにより懸濁させる方法等も用いることができる。

【0022】次に、扁平金属コア粒子を上記の分散液中に分散させるステップについて説明する。扁平金属コア粒子の材質としては、アルミニウム、真鍮、チタン、銀、銅、白金、パラジウム、ニッケル、錫、モリブデン、タングステン、鉄等の金属およびその合金やステンレスを、単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。扁平金属コア粒子の粒子径としては、平均粒子径が1μm以上、100μm以下のものを使用することができるが、均一な導電性を有する導電層を形成する塗料用複合粒子を調製するためには、平均粒子径が1μm以上、30μm以下であることが好ましい。

【0023】ここで扁平な形状とは、当該金属コア粒子が面と面との間で押しつぶされた状態をいい、押しつぶされることにより対向した平面を有していることを特徴とする形状をいう。更にここで平面とは、球や不定形と比較して平らであれば足り、ひずみ、反り、湾曲、凹凸等があってもよい。また、上記の対向した面同士は、必ずしも平行でなくても良い。扁平金属コア粒子を液中に分散させるには、例えば、超音波をかけながら攪拌翼で、当該扁平金属コア粒子を入れた液を攪拌することにより行うことができる。ここで液中とは、樹脂製微粒子が分散された分散液中であつても良いし、別個の、水又は他の溶剤中であつても構わない。別個の、水又は他の溶剤中に扁平金属コア粒子を分散させた場合には、金属コア粒子を含む当該分散液と、樹脂製微粒子が分散された分散液とを十分に混合してから、第二工程に供すれば

よい。

【0024】このとき、扁平金属コア粒子100重量部に対して、樹脂製微粒子が、3重量部以上、30重量部以下であることが好適である。重量比がこの範囲にある場合には、得られる複合粒子を用いて皮膜を行った際に、当該皮膜が安定で、尚且つ良好な導電性を保持するからである。樹脂製微粒子の添加割合が重量比で3重量部より少ないと、扁平金属コア粒子の表面を樹脂製微粒子で均一に被覆することが困難となる。従ってこの場合には、複合粒子が塗装物から脱離し易くなるので導電性の低下を招き、好ましくない。一方、樹脂製微粒子の添加量が重量比で30重量部より多い場合には、皮膜中の扁平金属コア粒子同士の接触頻度が減少し、この場合も導電性能が低下するので好ましくない。

【0025】以上のようにして、上記第一工程では、扁平金属コア粒子と樹脂製微粒子とが一定の割合で、十分に分散した分散液が得られることになる。次に、第一工程で得られる分散液を、塩析またはpH調整することにより、分散液中の樹脂製微粒子がシェルとして前記金属コア粒子の表面に付着した複合粒子を得る第二工程について説明する。

【0026】塩析により複合粒子を得る場合には、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カリウム、塩化カルシウム等の塩類を第一工程で得られた分散液に加えて、扁平金属コア粒子上に樹脂製微粒子を付着せしめる。加える塩の量は、その塩の種類や、樹脂製微粒子の種類等に応じて、適宜調節する必要があるが、これは当業者が適宜調節すればよい。一方、分散液のpH調整により複合粒子を得るには、硫酸等の酸または水酸化ナトリウム等のアルカリを用いて分散液のpHを制御することにより、扁平金属コア粒子上に樹脂製微粒子を付着せしめる。すなわち、酸を用いた場合はpHを1~4に制御し、アルカリを用いた場合はpHを9~11に制御するのが好適である。尚、酸を用いるかまたはアルカリを用いるかは選択した樹脂の種類等に応じて当業者が適宜決定すればよい。

【0027】次に第二工程で得られた複合粒子を洗浄した後、乾燥させる第三工程について説明する。第二工程で得られた複合粒子を、ろ過等により分散液中から分離し、脱イオン水または、アルコールの様な溶媒で洗浄する。洗浄後に、分離された複合粒子を例えば真空振動乾燥機などにより十分乾燥させる。尚、洗浄や乾燥の度合いは、要求される品質により適宜調整する。

【0028】上記の第一工程から第三工程からなる製造方法により、本発明のコア/シェル構造を有する複合粒子を得ることができる。本発明のコア/シェル構造を有する複合粒子は必要に応じて、流動性向上等の目的で当該複合粒子表面に、一次粒子が0.5μm以下である、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の無機超微粒子、又はメチルメタクリレート等の架橋樹脂超微粒子等の流動性

付与剤を付着させてもよい。ここで流動性付与剤を複合粒子の表面に付着させるには、ヘンシェルミキサーやスーパーミキサー等の高速ミキサーにて両者を乾式混合すればよい。

【0029】本発明の複合粒子は前記のような湿式法により扁平金属コア粒子の表面に樹脂製微粒子を付着させて製造されるため、扁平金属コア粒子の表面のほぼ全面に樹脂製微粒子が付着しており、樹脂製微粒子が塊状に付着している。しかも扁平金属コア粒子表面上の樹脂製微粒子の付着状態は一層ではなく、複層構造とすることも可能である。尚、本発明の複合粒子は、導電層を形成する目的で、粉体塗装、印刷、接着等に応用することができるものであるが、帯電防止、電磁波遮蔽等の機能を有する導電層を形成する粉体塗料として好適に用いることができる。

【0030】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を示す。

【0031】（実施例1）

<樹脂製微粒子の分散液の調製> スチレン850gと、n-ブチルアクリレート150gを混合して分散相を調製した。次に、脱イオン水3000g、過硫酸カリウム30g、及びドデシル硫酸ナトリウム6gを攪拌、混合して、連続相を調製した。上記の分散相及び連続相を混合し、高速攪拌機で5,000rpmで3分間攪拌して乳化させた後、当該乳液を80℃で5時間加温して重合反応を行った。次いで室温まで冷却し、生成物を精製することなく、以下の複合粒子製造工程に提供した。尚、この樹脂製微粒子の軟化点を島津製作所社製のフローテスタで計測したところ、140℃であった。また、体積平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定機で計測したところ、0.1μmであった。

<扁平金属コア粒子の分散液の調製> メタノール1500g中に平均粒子径7.0μmの扁平な形状を有する銀粒子（徳力化学社製：商品名シルベストTCG-7）500gを投入し、超音波をかけた状態で、攪拌機で300rpmで30分攪拌し、銀粒子を分散させた。

<複合粒子の製造> 上記の分散状態にある銀粒子100重量部に対して、上記の樹脂製微粒子が20重量部となるように配合し、上記の両分散液を攪拌翼を用いて150rpmで攪拌混合した。更に、この分散液に塩化ナトリウム100gを添加し、攪拌翼を用いて150rpmで5分間攪拌して塩析を行った。次いで、塩析により生じた複合粒子をろ過した後、脱イオン水で10回洗浄した後、真空振動乾燥機により30℃で12時間乾燥を行い、コア/シェル構造を有する、複合粒子を得た。尚、乾燥後の複合粒子は、手で触ると崩れる程度のソフトケーキングを起こしていたのでヘンシェルミキサーで解砕してから使用した。

【0032】（実施例2）扁平金属コア粒子をニッケル粒子（INCO社製：商品名ニッケルフレークCHT）

(平均粒子径: $13.5\mu\text{m}$)に変更した以外は実施例1と同様の方法により複合粒子を得た。

【0033】(実施例3)樹脂製微粒子の分散液及び扁平金属コア粒子の分散液は、実施例1と同様な方法で得た。次にメタノール中に分散状態にある銀粒子100重量部に対して、上記の樹脂製微粒子が10重量部となるように配合し、これを攪拌翼を用いて150rpmで攪拌混合した。更に硝酸50g(試薬1級)を添加、攪拌してpHを2にし調整した後55℃で4時間の加熱を行った。次に室温まで冷却した後、複合粒子を濾過した後に、脱イオン水でpHが7になるまで洗浄した後、真空振動乾燥機により40℃で12時間乾燥を行ない、コア/シェル構造を有する複合粒子を得た。

【0034】(比較例1)

<混練粉砕法による粉体粒子の調製>実施例1と同様の銀粒子と、スチレン/アクリル樹脂(三井化学社製: CPR-100、軟化点110℃)を100:20の重量割合で秤量し、ヘンシェルミキサーを用いて十分に予備混合した。混合物をニーダーで熔融混練し、該混練物を粉砕機で体積平均粒子径が $9\mu\text{m}$ になるように粉砕し、粉体試料を得た。予備混合で得られた予備混合物は流動性が低いため、慢性的にブリッジが発生し、生産性が非常に悪かった。また、混合した材料のニーダーへの食い込みも悪く、更に、得られた混合物は樹脂分が少ないため銀粒子の表面が樹脂で十分に濡れていない不均一な状態であった。この比較例での調製物をデジタルマイクロスコプ(キーエンス社製)で2000倍で観察したところ、扁平金属粒子を含まない樹脂単独粒子、扁平金属単独粒子、及び扁平金属粒子と樹脂製微粒子とからなる粒子の3種の粒子が混在していた。

【0035】(比較例2)

<ドライブレンドによる粉体粒子の調製>スチレン/アクリル樹脂(三井化学社製: CPR-100、軟化点110℃)を粉砕機で粉砕して、体積平均粒子径が $5.0\mu\text{m}$

* μm の樹脂製微粒子を作成した。実施例2と同様のニッケル粒子100重量部に、上記の粉砕済スチレン/アクリル樹脂製微粒子20重量部を添加し、ミキサーを用いて十分に混合することにより粉体試料を得た。

【0036】(試験例:導電層の形成)背面に鉄板を張り付けたガラス板(1.3mm×76mm×52mm)を、上記の実施例及び比較例の個数分用意し、それぞれに上記の実施例および比較例の粉体粒子を、コロナ帯電方式の静電スプレーガン(秩父小野田社製、商品名:GX-108)で塗装した。塗装時の条件は次の通りであった。印可電圧-60KV、パターン調整1.0kgf/cm²、搬送空位1.5kgf/cm²、吐出量2.0kgf/cm²、流動エア-2.0kgf/cm²、ガラス板とガン先端との距離は20cmに保持、塗装時間は3秒間。次にそれぞれのガラス板を180℃で10分間熱処理し、ガラス板上に導電層を形成した。塗装が完全に乾燥した後、塗膜特性の評価を、それぞれのガラス板上の導電層について行った。

<表面抵抗測定>それぞれのガラス板上に形成された導電層の表面抵抗を、油化電子社製の表面抵抗測定器(商品名:MCP-T350)により測定した。

<テープ剥離試験>ガラス板上に形成された導電層の表面に、3M社製のクリアテープ(商品名:Scotchクリアテープ 24mm×35mm)を貼り付け、消しゴムで3往復擦ることにより十分に密着させた後に一気にクリアテープを塗膜から剥離した。剥がしたクリアテープを、倍率200倍の光学顕微鏡で観察し、扁平金属コア粒子の導電層からの脱離の有無を観察した。尚、この時の観察面積は1.0cm²で行った。

【0037】表面抵抗及びテープ剥離試験結果を表1に記す。

【0038】

【表1】

実施例又は比較例	表面抵抗 (Ω/\square)	テープ剥離試験結果
実施例1	0.58	○
実施例2	72	○
実施例3	0.62	○
比較例1	85	×
比較例2	測定不能	×

【0039】尚、テープ剥離評価試験の評価基準は以下の通りである。

○:脱離なし、

×:脱離あり。

表中の測定不可能とは表面抵抗が $106\Omega/\square$ 以上であることを示している

【0040】実施例1ないし実施例3の粉体粒子を用いた導電層の表面抵抗は $103\Omega/\square$ 以下であり、また導

電層からの扁平金属コア粒子の脱離も観察されなかった。一方、比較例1の粉体粒子では実施例1と類似した組成であるにもかかわらず、実施例1の導電層よりも導電性能が大きく劣る上に、導電層からの扁平金属コア粒子の脱離も認められた。そして、比較例2の粉体粒子では、導電性能、扁平金属コア粒子の脱離は、共に悪かった。

【0041】従って、本発明に該当する実施例1の複合

粒子を用いて皮膜形成を行ったものが、導電層として最も良好な性質を与えた。

【0042】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、扁平金属コア粒子の表面に樹脂製微粒子が均一に付着したコア/シェル構造の複合粒子を得ることができる。そのため当該

複合粒子を用いて導電層を形成すると導電層中で扁平金属コア粒子同士が原形を維持して十分に接することができるため、導電層に十分な導電性を与えることが可能になる。また、本発明の複合粒子を用いることにより扁平金属コア粒子の脱離が極めて少ない導電層を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BC021 BG001 CC001 CD001
CE001 CF001 CK001 DA076
DA086 DA096 DA116 DC006
FA011 FD116 GH01 GJ00
GQ00 HA09
4J037 AA04 CC13 CC16 CC22 CC23
CC24 CC26 DD05 DD10 DD12
DD13 EE03 EE28 EE33 EE35
EE43 EE46 FF11
4J038 EA011 HA066 KA15 KA20
LA06 MA13 MA14 NA20

補正・訂正

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成13年9月18日(2001. 9. 18)

【公開番号】特開2000-160052(P2000-160052A)

【公開日】平成12年6月13日(2000. 6. 13)

【年通号数】公開特許公報12-1601

【出願番号】特願平10-340798

【国際特許分類第7版】

C09C 3/10

C08K 7/16

C09D 5/03

5/24

【F1】

C09C 3/10

C08K 7/16

C09D 5/03

5/24

【手続補正書】

【提出日】平成12年11月17日(2000. 11. 17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】尚、本発明での軟化点とはフロー軟化点を意味し、島津製作所社製のフローテスタ(商品名:CFT-500)により、 1.000cm^2 のプランジャー、直径0.99mmで長さ1.00mmのダイを用い、20kgFの加重、 $6.0^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度において、プランジャーが1/2降下した時の温度をいう。更に、樹脂製微粒子については体積平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、この条件を満たす樹脂製微粒子で本発明の複合粒子を製造して皮膜形成用に使用すると、金属コア粒子の脱離を防止することができ、また皮膜の導電性も良好に保持することができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】(実施例3)

樹脂製微粒子の分散液及び扁平金属コア粒子の分散液は、実施例1と同様な方法で得た。次にメタノール中に分散状態にある銀粒子100重量部に対して、上記の樹脂製微粒子が10重量部となるように配合し、これを攪拌翼を用いて150rpmで攪拌混合した。更に硝酸50g(試薬1級)を添加、攪拌してpHを2にし調整した後 55°C で4時間の加熱を行った。次に室温まで冷却した後、複合粒子を濾過した後、脱イオン水でpHが7になるまで洗浄した後、真空振動乾燥機により 40°C で12時間乾燥を行い、コア/シェル構造を有する複合粒子を得た。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】(試験例:導電層の形成)

背面に鉄板を張り付けたガラス板(1.3mm×76mm×52mm)を、上記の実施例及び比較例の個数分用意し、それぞれに上記の実施例および比較例の粉体粒子を、コロナ帯電方式の静電スプレーガン(秩父小野田社製、商品名:GX-108)で塗装した。塗装時の条件は次の通りであった。

印可電圧-60KV、パターン調整1.0kgf/cm²、搬送空位1.5kgf/cm²、吐出量2.0kgf/cm²、流動エア-2.0kgf/cm²、ガラス板とガン先端との距離は20cmに保持、塗装時間は3秒間。

次にそれぞれのガラス板を180℃で10分間熱処理し、ガラス板上に導電層を形成した。塗装が完全に乾燥した後、塗膜特性の評価を、それぞれのガラス板上の導電層について行った。

＜表面抵抗測定＞

それぞれのガラス板上に形成された導電層の表面抵抗を、油化電子社製の表面抵抗測定器(商品名:MCP-T350)により測定した。

＜テープ剥離試験＞

ガラス板上に形成された導電層の表面に、3M社製のクリアテープ(商品名:Scotch クリアテープ 24mm×35mm)を貼り付け、消しゴムで3往復擦ることにより十分に密着させた後に一気にクリアテープを塗膜から剥離した。剥がしたクリアテープを、倍率200倍の光学顕微鏡で観察し、扁平金属コア粒子の導電層からの脱離の有無を観察した。尚、この時の観察面積は1.0cm²で行った。